

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-327386
(P2002-327386A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
D 2 1 D 1/28		D 2 1 D 1/28	4 L 0 3 1
D 0 6 M 11/05		D 2 1 H 13/16	4 L 0 5 5
D 2 1 H 13/16		13/18	5 H 0 2 1
13/18		19/00	
19/00		27/00	E
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-128572(P2001-128572)

(22) 出願日 平成13年4月26日 (2001. 4. 26)

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社
東京都中央区銀座4丁目7番5号

(72) 発明者 中嶋 慶八郎

東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製
紙株式会社東雲研究センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 極細繊維の製造方法および極細繊維からなるシート

(57) 【要約】

【課題】 従来は困難であったビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーを含有する易フィブリル化繊維から、ファイバーボールや結束を発生させることなく水中分散させた極細繊維を得る方法を提供する。

【解決手段】 繊維長が1～3mmのビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーを含有する繊維を、ボールミルでフィブリル化することを特徴とする極細繊維の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】繊維長が1～3mmのビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーを含有する繊維を、ボールミルでフィブリル化することを特徴とする極細繊維の製造方法。

【請求項2】極細繊維の繊維直径平均が0.05～0.5ミクロンである請求項1記載の極細繊維の製造方法。

【請求項3】B. E. T. 窒素吸着法により測定した極細繊維の比表面積が0.5～2.0m²/gである請求項1または2記載の極細繊維の製造方法。

【請求項4】ビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーを含有する繊維を、ボールミルでフィブリル化する前に熱水で処理する工程を含む請求項1、2または3記載の極細繊維の製造方法。

【請求項5】繊維長が1～3mmのビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなる繊維を、ボールミルでフィブリル化した極細繊維を1成分として含むシート。

【請求項6】シートが湿式抄紙法により形成された請求項5記載のシート。

【請求項7】シートの厚さが50ミクロン以下である請求項5または6記載のシート。

【請求項8】請求項1から4に記載の方法により製造された極細繊維を含む層を湿式抄紙法により多層に抄き合わせたシート。

【請求項9】請求項1から4に記載の方法により製造された極細繊維を含むスラリーを基材に塗布することで基材表面に極細繊維を含む層を設けたシート。

【請求項10】請求項6に記載の方法で製造された二次電池用セパレーター

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は極細繊維の製造方法、およびそれを含むシートに関する。

【0002】

【従来の技術】ビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなる極細繊維を得る方法としては、ビニルアルコール系ポリマーと、それに非相溶なポリマーを共通の有機溶媒に溶解し、得られた紡糸原液を湿式紡糸して繊維を製造し、この繊維をビーター、リファイナー、ミキサーなどでフィブリル化させ、この繊維を抄紙してシートを得る方法が、特開平9-302525に開示されている。しかし、この出願においても述べられているように、上記のビーター、リファイナー、ミキサーなどの方法で繊維を十分にフィブリル化させようとすると、必ずファイバーボールや結束が発生し、均一な分散が出来ず、これを用いて湿式抄紙法によりシートを作製するとこのファイバーボールがシートの欠陥となり、厚さや密度がばらつくという問題があった。

【0003】上記の問題があるため、この材料は優れた特性を持つにもかかわらず、シート化が困難で、実用化する上での障害となっていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、上記の様に従来は困難であったビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーを含有する易フィブリル化繊維から、ファイバーボールや結束を発生させることなく水中分散させた極細繊維を得る方法を提供することにある。また、本発明の課題は上記の手段で得られた極細繊維から作製されたシートを提供することにある。本発明はビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなる易フィブリル化繊維を解繊して極細繊維を得る方法と、それからなるシートに関する。この極細繊維は、電池セパレーター材料、研磨材料、ろ過材料、ワイパー材料、選択透過膜材料、撥水性布帛材料、人工皮革材料、インクジェット用紙材料、バインダー材料などとして優れる。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための手段として、本発明は以下の構成を採用する。本発明は下記の態様を含む。

〔1〕繊維長が1～3mmのビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーを含有する繊維を、ボールミルでフィブリル化することを特徴とする極細繊維の製造方法。

〔2〕極細繊維の繊維直径平均が0.05～0.5ミクロン(μm)である〔1〕記載の極細繊維の製造方法。

〔3〕B. E. T. 窒素吸着法により測定した極細繊維の比表面積が0.5～2.0m²/gである〔1〕または〔2〕記載の極細繊維の製造方法。

〔4〕ビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーを含有する繊維を、ボールミルでフィブリル化する前に熱水で処理する工程を含む〔1〕、

〔2〕または〔3〕記載の極細繊維の製造方法。

【0006】〔5〕繊維長が1～3mmのビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなる繊維を、ボールミルでフィブリル化した極細繊維を1成分として含むシート。

〔6〕シートが湿式抄紙法により形成された〔5〕記載のシート。

〔7〕シートの厚さが50ミクロン以下である〔5〕または〔6〕記載のシート。

〔8〕〔1〕から〔4〕に記載の方法により製造された極細繊維を含む層を湿式抄紙法により多層に抄き合わせたシート。

〔9〕〔1〕から〔4〕に記載の方法により製造された極細繊維を含むスラリーを基材に塗布することで基材表面に極細繊維を含む層を設けたシート。

〔10〕〔6〕に記載の方法で製造された二次電池用セパ

レーター

【0007】

【発明の実施の形態】本発明のビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなる易フィブリル化繊維は、例えば下記の文献に開示された方法で製造することができる。即ち、特開平9-302525に開示された製法になる繊維を用いることができる。即ち、ビニルアルコール系ポリマー(A)とビニルアルコール系ポリマーに非相溶なポリマー(B)を共通の有機溶媒に溶解して、ビニルアルコール系ポリマーに非相溶なポリマー(B)が1~20 μ mの粒子径として存在している海島構造の紡糸原液とし、得られた紡糸原液を上記両ポリマーに対して固化能を有する有機溶媒と該原液溶媒とからなる固化浴に、湿式または乾湿式紡糸し、さらにアルコール類とケトン類と水からなる置換浴を通し、乾燥後8倍以上延伸する易フィブリル化繊維であり、ビニルアルコール系ポリマー(A)としてポリビニルアルコールを、ビニルアルコール系ポリマーに非相溶なポリマー(B)としてポリアクリロニトリルを使用して得られた繊維を用いることができる。

【0008】ビニルアルコール系ポリマーとはビニルアルコールユニットを含むもので、酢酸ビニル、エチレン、無水マレイン酸などのモノマーが共重合されたものであってもよい。アクリロニトリル系ポリマーとは、アクリロニトリルユニットを含むものであって、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレートなどのユニットが共重合されたものでもよい。ビニルアルコール系ポリマーとアクリロニトリル系ポリマーの配合割合は特に限定しないが、ビニルアルコール系ポリマー20~80重量%が好ましく、アクリロニトリル系ポリマーは80~20重量%が好ましい。

【0009】また、本発明のビニルアルコール系ポリマーおよびまたはアクリロニトリル系ポリマーからなる易フィブリル化繊維は、特開平10-310931に開示された製法になる繊維を用いることができる。即ち、ポリビニルアルコールと、ポリアクリロニトリルで代表されるジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解可能なポリマーをDMSOに溶解し、メタノールを主体とする固化浴に紡糸後、繊維中のDMSO含有量が2重量%以下になるまで繊維からDMSOを抽出した後、メチルイソブチルケトンで代表される炭素数4以上のケトン類を水と共に所定量繊維に付与し、そしてメタノールの一部を抽出除去したのちメタノール濃度3~20容量%かつ150℃以下の気体中で繊維を乾燥し、その後延伸する方法で得られた繊維を用いることができる。

【0010】本発明のビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなる易フィブリル化繊維は、繊維長が1~3mmのものが好適であり、1~2mmのものがさらに好適である。このような繊維長の繊維は、連続した繊維の束(ヤーン)を定長に切断する

ことで得られる。繊維長が1mm未満であると、フィブリル化した繊維を湿式抄紙する際の歩留まりが低くなり、シートの強度も低くなる傾向があるため好ましくない。また、繊維長が3mmより長くなると、フィブリル化の際にファイバーボールが発生しやすくなるので好ましくない。

【0011】本発明のビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなる易フィブリル化繊維は、繊度が0.5 dtex(デシテックス)から100 dtexのものが好ましく、1 dtexから10 dtexのものがより好ましい。これらの範囲内の繊維は、取り扱い上、あるいはフィブリル化の容易さにおいて優れる。本発明の極細繊維の製造方法は、上記の性状を持つ易フィブリル化繊維をボールミルでフィブリル化することを最大の特徴とする。易フィブリル化繊維をフィブリル化する方法として一般的なビーター、リファイナー、ミキサーなどの媒体を用いないスラリー内での回転体の作用によるフィブリル化手段を用いて上記の易フィブリル化繊維をフィブリル化しようとする、軽度なフィブリル化においては著しいファイバーボールや撚れ、結束繊維が発生することはないが、フィブリル化をすすめて、実質的に最小のフィブリル単位まで分割させると、繊維が極端に細いために、ファイバーボール(球状の繊維結束)の発生を伴い、前述の様にシート化後のシート物性を損なう恐れがある。また、サンドグラインダーなどのビーズやボールなどの媒体を用いてスラリー中での回転体の作用によるフィブリル化を行う方法においても、同様にファイバーボールや撚れ、結束繊維が発生することが避けられない。

【0012】本発明者は、上記の様なフィブリル化手段による不具合を詳しく観察し、その改善方法について鋭意検討を重ねた結果、偶然にも上記の易フィブリル化繊維が、湿式によるボールミル処理によりファイバーボールや撚れ、結束繊維の発生を起こすことなく、実質的に最小のフィブリル単位まで分割させることができることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】ここに言うボールミルとは、容器の中に易フィブリル化繊維のスラリーと、媒体(ボール、ビーズ)を入れて、この容器を外部から、回転および/または振動させることにより、分散、混合、分割を行う装置をさす。このようなボールミル装置の例としては、易フィブリル化繊維のスラリーと媒体を入れた円筒容器を回転台の上で回転させるもの、あるいは容器自体が回転軸に固定されていて、回転するものなどがあるが、本発明の目的に特に好適なものは容器を固定した架台が高速で振動する形式の振動ミルである。このような振動ミルは、媒体が繊維と高速で衝突を繰り返すために、非常に短時間でフィブリル化が進行し、かつスラリー内部での回転体の運動が無いために、ファイバーボールや撚れ、結束繊維の発生が起こりにくいという特徴がある。

【0014】媒体（ボール、ビーズ等）と容器の材質はセラミックス、金属あるいは樹脂製のものを適宜選択して用いることができる。フィブリル化繊維シートに電気絶縁性が強く求められる場合（例えば電池やキャパシタのセパレータ等）は、金属製の媒体や容器を用いることは好ましくない。好適な材質の例としては、セラミックスの場合、アルミナ系、ジルコニア系、窒化ケイ素などが例示でき、金属の場合、銅やステンレスなどがあり、樹脂の場合、ナイロンや合成ゴムなどがある。このような樹脂はセラミックスや金属製の容器内や媒体をコーティングして用いられる。

【0015】媒体（ボール）の大きさは1～30mm径が好ましい。媒体の充填量は、容器の内容積の10～80%を満たすように充填することが好ましい。易フィブリル化繊維の充填量は、容器内容積1リットルに対して1.6～17gが好ましい。例えば容器の内容積が3000mlの場合、5から50gが好ましい。易フィブリル化繊維と添加する液体の比率は水の場合、繊維10gに対して50gから300gが好ましい。

【0016】振動ミルで処理を行う場合の処理時間は、振動数によって変わるため一概に決められないが、振動数1000回/分、振幅8mmで処理を行う場合、1～30分が好ましく、5～20分が特に好ましい。処理時間が短すぎると十分なフィブリル化が起こらず、また、処理時間が長すぎると繊維長の減少や繊維強度の低下を招くので好ましくない。上記の方法で繊維のフィブリル化処理を行う際に、適当な分散剤を添加することは、フィブリル化の促進と、再凝集の防止において効果がある場合がある。上記の方法でフィブリル化した極細繊維の繊維直径は主要な部分が0.05～0.5ミクロンであることが好ましく、0.1～0.3ミクロンであることが特に好ましい。繊維直径が0.5ミクロンを越えると、極細繊維の特徴である薄葉シートの形成能やその電池セパレータとしての性能が十分に発現しない。また、繊維直径が0.05ミクロン未満であると湿式法によるシートの形成が困難となる恐れがある。極細繊維の繊維直径は、例えば走査型電子顕微鏡を用いて測定することができる。

【0017】上記の方法でフィブリル化した極細繊維の比表面積は0.5～2.0 m^2/g であることが好ましく、0.8から1.5 m^2/g が特に好ましい。比表面積が0.5 m^2/g 未満であると極細繊維の特徴である薄葉シートの形成能や、それからなるシートのふきとり性能が十分に発現しない恐れがある。また比表面積が2.0 m^2/g を超えると湿式法によるシートの形成が困難になる。上記の方法でフィブリル化した極細繊維の比表面積は、スラリーを乾燥させて得られた繊維を比表面積測定装置（例えば株式会社堀場製作所製SA-6200型連続流動式表面積計）を用いて測定することができる。

【0018】ビニルアルコール系ポリマーおよびアクリ

ロニトリル系ポリマーを主成分として含有する易フィブリル化繊維は、ビニルアルコール成分を含むため、用途によっては（例えばリチウムイオン電池のセパレータ）これが好ましくない影響をおよぼす場合がある。また、ビニルアルコール成分はフィブリル化処理時やシート化工程でスラリーの発泡の原因になる場合がある。このような理由でビニルアルコール成分を減らすのが好ましい場合、フィブリル化処理前に繊維を熱水で処理し、その後水で洗浄することによりその目的を達成することが出来る。熱水で処理する際の温度は、80℃から100℃が好ましく、95℃から100℃がより好ましい。熱水で処理する時間は10分から60分が好ましい。

【0019】上記の方法で得られた極細繊維をシート化する方法は公知の方法を用いることができる。即ち、湿式の紙または不織布の製造方法や、乾式の不織布の製造方法を用いることができる。これらの方法の中でも本発明の極細繊維をシート化するのに適した方法は湿式抄紙法である。即ち、抄紙機により水に分散させた極細繊維をワイヤー上に抄き取り、プレスした後、乾燥させて連続ウェブを製造する方法である。この方法によれば、均一なシートを所望の厚さで、生産性よく製造することが可能である。この方法によれば、厚さが50ミクロン以下の極めて薄い均質なシートを、本発明の製造方法になる極細繊維から製造することが可能である。

【0020】湿式抄紙を行う際には、必要に応じて他の材料を混合してシートを作製することができる。即ち、各種の木材パルプ、合成パルプ、合成繊維、再生セルロース繊維、無機繊維、バインダー繊維、顔料、填料、紙力増強剤、歩留まり向上剤、pH調節剤、分散剤、粘剤、消泡剤などを混合あるいは添加することができる。また、上記の方法で得られた極細繊維を湿式抄紙法によりシート化する際に、多層抄きの方法を用いることにより、極細繊維を含む層と他の配合の層を積層したシートを作製することも可能である。また、紙やフィルムなどの適当なシート基材に極細繊維スラリーを塗布することにより基材表面に極細繊維を含む層を形成することも可能である。本発明の方法で製造された極細繊維スラリーを成分として含むシートを湿式抄紙法で製造し、各種電池のセパレータとして使用することが可能である。この場合、本発明の極細繊維以外の材料を必要に応じて混抄することも可能である。また、必要に応じてこのシートをカレンダー処理して厚さを調整し、緻密化することもできる。

【0021】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳説するが、本発明は以下の実施例により限定されるものではない。繊維のフィブリル化の状態の評価は、フィブリル化処理後の繊維少量を1000ml容の透明ガラス製のビーカーに水を入れた中に分散させ、観察することにより判断した。シートの厚さは、TAPPI標準試験法T-205に

従い抄紙したシートをマイクロメーターを用いてシートあたり10箇所を測定し平均して標準偏差を求めた。比表面積は極細繊維を乾燥して得られた繊維を比表面積測定装置(株式会社堀場製作所製、SA-6200型連続流動式表面積計)で測定した。繊維直径は走査型電子顕微鏡で観察し、平均値を求めた。

【0022】実施例1

ビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなるチョップド繊維((株)クラレ製、繊維2.2dtex、繊維長2mm)10gを、水100gと共に、3000ml容のステンレス製ポットに入れ、径が5mmのアルミナ製ボール(媒体)を容器の60%まで入れてふたをした。このポットを振動ミル(中央化工機(株)製MB-1型)に装着し、振幅8mm、振動数1000r.p.m.で10分間運転し繊維を処理した。処理を終えたスラリーをメッシュに通すことによりボール(媒体)を分離した。

【0023】比較例1

チョップド繊維の繊維長が5mmである以外はすべて実施例1と同様に処理を行い、スラリーを得た。

比較例2

ビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなるチョップド繊維((株)クラレ製、繊維2.2dtex、繊維長2mm)360gに水を加えて23000mlとし、T.A.P.P.I.標準試験法T-200に準じてビーターで30分間叩解処理し、スラリーを得た。

【0024】実施例2

ビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなるチョップド繊維((株)クラレ製、繊維2.2dtex、繊維長2mm)10gを、1500mlの沸騰している水に入れ、30分間煮沸した。冷却後、200メッシュのろ布を用いて繊維をろ別し、水で十分に洗浄した。この繊維を水100gと共に、3000ml容のステンレス製ポットに入れ、径が5mmのアルミナ製ボールを容器の60容量%まで入れてふたをした。このポットを振動ミル(中央化工機(株)製MB-1型)に装着し、振幅8mm、振動数1000r.p.m.で10分間運転し繊維を処理した。処理を終えたスラリーは、実

施例1と同様にしてボールを分離した。

【0025】実施例3

実施例1および2において調製したスラリーを用いて、T.A.P.P.I.標準試験法T-205に準じて坪量12g/m²の手抄きシートを作製した。

比較例3

比較例1および2において調製したスラリーを用いて、T.A.P.P.I.標準試験法T-205に準じて坪量12g/m²の手抄きシートを作製した。

【0026】実施例4

C.S.F.3000mlに調整した晒クラフトパルプのスラリーをT.A.P.P.I.標準試験法T-205に示す手抄き装置のワイヤー上で脱水して湿紙層を形成し、さらにその上に実施例1で調製したスラリーを注いで再び脱水することにより、晒クラフトパルプ層の坪量が60g/m²で、極細繊維層の坪量が10g/m²の抄き合わせシートを作製した。

【0027】実施例5

実施例1において調製したスラリーを固形分濃度5%に調整し、メイヤーバーを用いて坪量100g/m²の上質紙の片面に5g/m²の塗工量で塗工し、100℃に保った熱風乾燥器で5分間乾燥した。

【0028】実施例6

正極活物質としてコバルト酸リチウム、負極活物質として難黒鉛化炭素を用いて、実施例3において実施例2のスラリーを用いて作製したシートを各電極に接するように電池セルを作製した。次いで、プロピレンカーボネート：エチレンカーボネート=1：1の混合溶媒に0.5M/lのLiClO₄を溶かした電解液をセル内に浸透させ、リチウムイオン電池を作製した。

【0029】比較例4

シートとして実施例3において作製したシートに換えて、比較例3において比較例2(ビーター処理)のスラリーを用いて作製したシートを用いた以外はすべて実施例6と同様にしてリチウムイオン電池を作製した。

【0030】

【表1】

	原繊維の寸法 繊維 X 長さ (dtex X mm)	フィブリル 化手段	フィブリル化の状態	比表面積 (m ² /g)	フィブリル化繊維 の直径 (ミクロン)
実施例1	2.2 X 2	振動ミル	良好	1.2	0.2
実施例2	2.2 X 2	振動ミル	良好	1.2	0.2
比較例1	2.2 X 5	振動ミル	著しい燃れが発生	0.3	1.0
比較例2	2.2 X 2	ビーター	ファイバーボールが発生	0.4	1.5

【0031】表1に示すように、本発明の方法(実施例1および2)によりフィブリル化処理を行った場合、燃れやファイバーボールの発生が無く、均一に分散したフィブリル化繊維が得られる。しかし、繊維長が好適な範囲を逸脱する(比較例1)と、処理によって著しい燃れ

が発生する。また、フィブリル化手段として、不適当な方法であるビーターを使用すると(比較例2)たとえ繊維長が適当であっても、ファイバーボールが発生した。

【0032】

【表2】

	使用スラリー	厚さ(ミクロン)	シートの状態
実施例3	実施例1	30±4	均一で肉眼で見える穴が無い
	実施例2	30±2	均一で肉眼で見える穴が無い
比較例3	比較例1	55±50	表面が凸凹で穴が見られる
	比較例2	45±20	密度のむらが大きい

【0033】表2に示すように、実施例3で作製したシートは、厚さのばらつきが少なく、均一で穴（ピンホール）が見られず良好な状態であった。一方で、比較例3で作製したシートは、フィブリル化が均一に行われなかったため、これから作製したシートは、厚さのばらつきが著しく、シートの状態も欠陥が多く好ましいものでは無かった。

【0034】実施例4に示すように、本発明の方法で製造した極細繊維スラリーは、通常の製紙に用いられる晒しクラフトパルプと抄き合わせて複合シートを形成することが可能である。この複合シートは剥離等がなく均一な表面状態であった。実施例5に示すように、本発明の方法で製造したスラリーは、常法により紙面に塗工して、塗工紙を製造することが可能であった。この塗工紙は平滑で均一な表面を持っていた。

【0035】実施例6および比較例4で作製したリチウムイオン電池に対して、4. 1Vまで充電し、2. 7Vまで放電する充放電試験を行ったところ、実施例6の電池

は10回の充放電を繰り返しても電池容量の低下が見られなかったが、比較例4の電池は、初回の充電において内部短絡し、以後の充電および放電が不能になった。この結果から、本発明の方法で製造したシートはリチウムイオン電池セパレーターとして良好な特性を持っていることがわかった。一方で、本発明の方法を用いないで製造したシートは、おそらくその不均一性からリチウムイオン電池セパレーターとして好ましくないことがわかった。

【0036】

【発明の効果】本発明の方法によれば、従来は困難であったビニルアルコール系ポリマーおよびアクリロニトリル系ポリマーからなる易フィブリル化繊維から、均一な極細繊維スラリーに調製することが可能である。また、このスラリーから調製したシートは、均一で欠陥がなく、電池セパレーターなどとして好ましい特性を有している。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターコード (参考)
D 2 1 H 27/00		H 0 1 M 2/16	P
H 0 1 M 2/16		D 0 6 M 7/02	B
			C

F ターム(参考) 4L031 AA14 AA17 AB01 AB03 BA08
CA07
4L055 AC06 AF21 AF29 AF44 AF46
BA38 BB03 BD16 BD17 BE08
EA08 EA16 EA17 FA30 GA01
GA09 GA29 GA31 GA50
5H021 BB01 BB07 BB08 BB12 CC01
CC02 CC04 EE05 EE06 EE23
HH03 HH04